

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-226196

(43)Date of publication of application : 21.08.2001

---

(51)Int.Cl. C30B 29/28

G02F 1/09

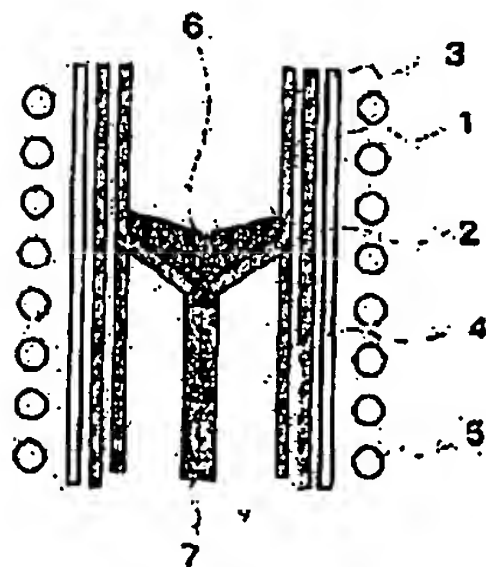
---

(21)Application number : 2000- (71)Applicant : TOKIN CORP  
039607

(22)Date of filing : 17.02.2000 (72)Inventor : MACHIDA HIROSHI  
VALERY IVANOVICH  
CHANI

---

(54) TERBIUM ALUMINUM GARNET SINGLE CRYSTAL AND ITS  
PRODUCING METHOD



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a terbium aluminum garnet single crystal which is a good crystal having a certain form and is grown in such a state that the degree of crystallization of a melt in a crucible is high.

**SOLUTION:** The method for producing the terbium aluminum garnet single crystal is a crystal down method, which comprises providing a nozzle at the lower end of a crucible 3 and crystallizing a melt in the crucible 3 by pilling down the melt from the tip end of the nozzle. In this method, the whole melt 6 can be crystallized and the obtained crystal is uniform over the whole.

---

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] The terbium aluminum garnet single crystal with which a chemical formula is set to  $3(\text{TbX and RE}_{1-X})\text{aluminum}_5\text{O}_{12}$ , and the rare earth elements RE in said chemical formula are any one or more of Lu, Yb, Tm, and the Er(s), and are characterized by setting the range of x to  $0.8 \leq x \leq 0.96$ .

[Claim 2] The terbium aluminum garnet single crystal according to claim 1 characterized by setting rare earth elements RE to Lu, and setting the range of x to  $0.85 \leq x \leq 0.96$  in a chemical formula in said terbium aluminum garnet single crystal.

[Claim 3] The terbium aluminum garnet single crystal according to claim 1 characterized by setting rare earth elements RE to Yb, and setting the range of x to  $0.85 \leq x \leq 0.93$  in a chemical formula in said terbium aluminum garnet single crystal.

[Claim 4] The terbium aluminum garnet single crystal according to claim 1 characterized by setting rare earth elements RE to Tm, and setting the range of x to  $0.85 \leq x \leq 0.91$  in a chemical formula in said terbium aluminum garnet single crystal.

[Claim 5] The terbium aluminum garnet single crystal according to claim 1 characterized by setting rare earth elements RE to Er, and setting the range of x to  $0.8 \leq x \leq 0.9$  in a chemical formula in said terbium aluminum garnet single crystal.

[Claim 6] The manufacture approach of the terbium aluminum garnet single crystal characterized by preparing a nozzle in a crucible soffit, and reducing and

crystallizing the melt in a crucible from a nozzle head.

[Claim 7] The manufacture approach of the terbium aluminum garnet single crystal according to claim 6 characterized by manufacturing the single crystal which uses a terbium aluminum garnet single crystal according to claim 1 to 5 as a principal component.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a terbium aluminum garnet single crystal suitable as Faraday rotator for optical isolators, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although production with the solution grown method (abbreviated name: LPE law) which a substrate crystal is stuck [grown method] to the melt in a crucible of a supercooling condition, and grows up a crystal into the front face in the shape of film was known about training of a terbium aluminum garnet (abbreviated name: TAG) single crystal, the practical bulk-like

crystal was not produced.

[0003] Drawing 2 is a state diagram in Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-aluminum 2O<sub>3</sub>. It is reported that it is the difficulty of acquiring the same crystal presentation as a melt presentation also from the state diagram in Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-aluminum 2O<sub>3</sub> of drawing 2 (reference; Cryst.Res.Technol., 34(1999) 5-6, p 615-619).

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] That is, in the revolution Czochralski method (abbreviated name: CZ process) most generally as the manufacture approach of a terbium aluminum garnet single crystal used, since a melt presentation changes and a crystal growth rate becomes small as crystal training progresses, it is required to enlarge whenever [ making / small /-raising rate and supercooling / of melt ].

[0005] This serves as conditions with it difficult [ to raise the good-quality crystal of a fixed configuration to stability ]. Usually, with such crystal growth, the rate of crystallization of the melt in a crucible is small, and about 30% or less of melt stops at the ability to crystallize.

[0006] Therefore, the object of this invention is the good-quality crystal of a fixed configuration, and is offering the terbium aluminum garnet single crystal which grew in the condition the rate of crystallization of the melt in a crucible being large, and its manufacture approach.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In this invention, the terbium aluminum garnet single crystal is manufactured by the reduction method. A reduction method is an approach of obtaining the single crystal of the shape of a fiber which prepares a nozzle in the center of a crucible bottom, sticks seed crystal to the melt which flows out of the head, and has a cross-section configuration almost equal to the appearance at the head of a nozzle.

[0008] Since it being easy to obtain the small good-quality crystal of heat distortion from a crystal being thin and the cooling rate are large, the effective segregation coefficient of an additive from the descriptions, such as being close

to 1 Current, O12 (abbreviated name: YAG), the  $2\text{O}_3$ -YAG eutectic object of Nd doped  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , It is used for many crystal production, such as silicon, (reference; example 1: Japanese Patent Application No. No. 98327 [ ten to ], an applicant, Japan Science and Technology Corporation, example 2: J. of Crystal Growth, 204 (1999) 155-162).

[0009] In the reduction method, although, as for some training crystals, the transparent crystal was obtained when a TAG single crystal was produced from TAG melt, other parts were difficult for carrying out single crystal growth of the whole melt including inclusions etc. during a crystal.

[0010] Since single crystal production which was in agreement with the melt presentation is difficult even when the reduction method the effective segregation coefficient of melt each component is set to about 1 is used, it is thought that Tb cannot exist in stability in aluminum garnet structure in the location of 8 coordination. Then, it performed adding and raising  $5\text{ORE}_3\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$  melt (RE being rare earth elements) as a means to obtain the melt from which a melt presentation does not change in connection with crystal growth.

[0011] It turned out by adding any one or more of Lu, Yb, Tm, and the Er(s) as rare earth elements RE that an aluminum garnet crystal achieves stable growth. In addition, it turned out that the proper value from which an addition and crystalline relation are investigated about each element, crystal growth is stabilized to each, and a good-quality crystal is obtained exists. It was judged from the configuration of a training crystal, and crystalline observation that the proper addition of Lu to the amount of Tb is [ Yb / 4 - 15% and / Tm / 7 - 16% and ] 10 - 20% of range about 9 - 18% and Er.

[0012] It is thought that the proper value of the ionic radius of 8 coordination atom exists although aluminum garnet structure is maintained at stability. That is, it is thought that Tb ionic radius ( $R_8$ : about 100 pm(s)) is large compared with the proper value, and garnet structure becomes instability. In garnet structure, the segregation coefficient of 8 coordination rare earth elements with which ionic radii differ changes with the ionic radii, and the relation of the segregation



coefficient of each element from the melt to an ionic radius to under a crystal is similar to the convex quadratic function (reference; Materials Science and Engineering, R20 (1997) 281-338).

[0013] It has a segregation coefficient equivalent to Tb ion to aluminum garnet structure, the rare earth elements RE with an ionic radius smaller than Tb ion are selected, and it is thought that it becomes possible by adding RE<sub>3</sub>aluminum 5O<sub>12</sub> to Tb<sub>3</sub>aluminum 5O<sub>12</sub> to maintain aluminum garnet structure at stability. As a result, Lu, Yb, Tm, and Er were selected, by adding optimum dose by the presentation of RE<sub>3</sub>aluminum 5O<sub>12</sub>, the single crystal with a presentation equivalent to a melt presentation was obtained, and the effective segregation coefficient 1 was realized.

[0014] In addition, it was difficult to check the existence of the crystal phase of plurality [ addition ] of garnet structure and a perovskite structure to optimum dose, about each element, when few, and for a crystal presentation and a lattice constant to be fixed when there are many additions, and for there to be nothing, and for crystal form-like control to become instability, and to obtain a good-quality single crystal.

[0015] That is, this invention is a terbium aluminum garnet single crystal which sets a chemical formula to 3(TbX and RE<sub>1-X</sub>) aluminum 5O<sub>12</sub>, is any one or more of Lu, Yb, Tm, and the Er(s) about rare earth elements RE, and sets the range of x to  $0.8 \leq x \leq 0.96$  in said chemical formula.

[0016] Moreover, this invention is a terbium aluminum garnet single crystal which sets rare earth elements RE to Lu, and sets the range of x to  $0.85 \leq x \leq 0.96$  in a chemical formula in said terbium aluminum garnet single crystal.

[0017] Moreover, this invention is a terbium aluminum garnet single crystal which sets rare earth elements RE to Yb, and sets the range of x to  $0.85 \leq x \leq 0.93$  in a chemical formula in said terbium aluminum garnet single crystal.

[0018] Moreover, this invention is a terbium aluminum garnet single crystal which sets rare earth elements RE to Tm, and sets the range of x to  $0.85 \leq x \leq 0.91$  in a chemical formula in said terbium aluminum garnet single crystal.

[0019] Moreover, this invention is a terbium aluminum garnet single crystal which sets rare earth elements RE to Er, and sets the range of x to  $0.8 \leq x \leq 0.9$  in a chemical formula in said terbium aluminum garnet single crystal.

[0020] Moreover, this invention is the manufacture approach of a terbium aluminum garnet single crystal of preparing a nozzle in a crucible soffit, and reducing and crystallizing the melt in a crucible from a nozzle head.

[0021] Moreover, this invention is the manufacture approach of a terbium aluminum garnet single crystal of manufacturing the single crystal which uses the terbium aluminum garnet single crystal of a publication as a principal component at either which was indicated previously.

[0022]

[Example] The terbium aluminum garnet single crystal by the example and its manufacture approach of this invention are explained below.

[0023] (Example 1) Drawing 1 is the explanatory view of the crystal reduction method of the terbium aluminum garnet single crystal by the example of this invention. Each raw material formulation was adjusted for the addition of  $2\text{OLu}_3$  raw material in 0 - 20% of range using the oxidization terbium (chemical formula:  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ) raw material of 99.99% of purity, and the aluminum oxide (chemical formula:  $\text{aluminum } 2\text{O}_3$ ) of 99.999% of purity and the oxidization lutetium (chemical formula:  $\text{Lu } 2\text{O}_3$ ) raw material of 99.99% of purity.

[0024] What carried out wet blending of this formulation, and was dried was used as the last raw material, it supplied to Ir crucible, and the fiber-like crystal was raised using the usual crystal reduction furnace as shown in drawing 1. A crucible configuration is about 45mm in the diameter of about 15mm, and height, about 45 degrees of configurations of a crucible bottom incline, the 500-600-micrometer nozzle is opening them at the head, and the part with a flat head is 2mm in abbreviation diameter.

[0025] That is, the seed crystal head was stuck to the melt which flows out of a nozzle head, and the fiber-like crystal was raised, pulling down seed crystal at the rate of 0.5 - 1.0 mm/min. Training was performed in Ar ambient atmosphere



and the quantity of gas flow was taken as 0.002m<sup>3</sup>/min.

[0026] In 2OLu<sub>3</sub> addition, the good crystal was able to be obtained in 4 - 15% of range. Especially, in 7 - 12% of range, a crystal form-like controllability and crystallinity were good, and could crystallize the whole melt in a crucible, and the crystal with the transparent whole was obtained.

[0027] Although control of a crystal appearance was stabilized when 2OLu<sub>3</sub> addition was less than 4%, not a single phase but when it became opaque and 2OLu<sub>3</sub> addition exceeded 15% conversely, the shape of crystal form of the crystal was fixed, and there was nothing, diameter fluctuation was large, and the transparent part was not observed.

[0028] (Example 2) Each raw material formulation was adjusted for the addition of 2OYb<sub>3</sub> raw material in 0 - 25% of range using the oxidization terbium (chemical formula: Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) raw material of 99.99% of purity, and the aluminum oxide (chemical formula: aluminum 2O<sub>3</sub>) of 99.999% of purity and the oxidization ITTORIBIUMU (chemical formula: Yb 2O<sub>3</sub>) raw material of 99.99% of purity.

What carried out wet blending of this formulation, and was dried was used as the last raw material, it supplied to Ir crucible, and the crystal was raised on the same means and same conditions as an example 1.

[0029] In 2OYb<sub>3</sub> addition, the almost good crystal was able to be obtained in 7 - 16% of range. Especially, in 9 - 14% of range, a crystal form-like controllability and crystallinity were good, and could crystallize the whole melt in a crucible, and the crystal with the transparent whole was obtained.

[0030] An addition and the relation of a crystal training situation showed the same inclination as the case of Lu 2O<sub>3</sub> of an example 1. That is, although control of a crystal appearance was stabilized when 2OYb<sub>3</sub> addition was less than 7%, not a single phase but when it became opaque and 2OYb<sub>3</sub> addition exceeded 16% conversely, the shape of crystal form of the crystal was not fixed, its diameter fluctuation was large, and the transparent part was not observed.

[0031] (Example 3) Each raw material formulation was adjusted for the addition of 2OTm<sub>3</sub> raw material in 0 - 25% of range using the oxidization terbium

(chemical formula:  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ) raw material of 99.99% of diameter purity, and the aluminum oxide (chemical formula:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) of 99.999% of purity and the thorium-oxide (chemical formula:  $\text{ThO}_2$ ) raw material of 99.99% of purity. What carried out wet blending of this formulation, and was dried was used as the last raw material, it supplied to Ir crucible, and the crystal was raised on the same means and same conditions as an example 1.

[0032] In  $2\text{OTm}_3$  addition, the almost good crystal was able to be obtained in 9 - 18% of range. Especially, in 11 - 16% of range, a crystal form-like controllability and crystallinity were good, and could crystallize the whole melt in a crucible, and the crystal with the transparent whole was obtained.

[0033]  $2\text{OTm}_3$  addition and the relation of a crystal training situation showed the same inclination as the case of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  of an example 1. That is, although control of a crystal appearance was stabilized when  $2\text{OTm}_3$  addition was less than 9%, not a single phase but when it became opaque and  $2\text{OTm}_3$  addition exceeded 18% conversely, the shape of crystal form of the crystal was not fixed, its diameter fluctuation was large, and the transparent part was not observed.

[0034] (Example 4) Each raw material formulation was adjusted for the addition of  $2\text{OEr}_3$  raw material in 0 - 25% of range using the oxidization terbium (chemical formula:  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ) raw material of 99.99% of diameter purity, and the aluminum oxide (chemical formula:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) of 99.999% of purity and the oxidization erbium (chemical formula:  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) raw material of 99.99% of purity. What carried out wet blending of this formulation, and was dried was used as the last raw material, it supplied to Ir crucible, and the crystal was raised on the same means and same conditions as an example 1.

[0035] In  $2\text{OEr}_3$  addition, the almost good crystal was able to be obtained in 10 - 20% of range. Especially, in 12 - 18% of range, a crystal form-like controllability and crystallinity were good, and could crystallize the whole melt in a crucible, and the crystal with the transparent whole was obtained.  $2\text{OEr}_3$  addition and the relation of a crystal training situation showed the same inclination as the case of  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  of an example 1.

[0036] That is, although control of a crystal appearance was stabilized when 2OEr3 addition was less than 10%, not a single phase but when it became opaque and 2OEr3 addition exceeded 20% conversely, the shape of crystal form of the crystal was not fixed, and the transparent part with large diameter fluctuation was not observed.

[0037] As mentioned above, as explained, according to this invention, by the usual training approach, it became producible [ an aluminum garnet single crystal with the terbium aluminum garnet structure production was difficult structure ]. Furthermore, since the TAG system single crystal which is excellent in a property as a rotator of a light wave range light isolator was obtained comparatively easily, much serious effectiveness was accepted -- it was shown that utilization can do the isolator for light wavelength regions.

[0038]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to this invention, the terbium aluminum garnet single crystal which is a good-quality crystal of a fixed configuration, and grew in the condition that the rate of crystallization of the melt in a crucible is large, and its manufacture approach can be offered.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The explanatory view of the crystal reduction method by the example of this invention.

[Drawing 2] Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-aluminum<sub>2</sub>O tri-state drawing.

[Description of Notations]

1 Quartz Tube

2 Heat Insulating Mould

3 Crucible (Ir)

4 Crucible Support Fixture

5 Coil for Induction Heating

6 Melt

7 Training Crystal

8 Arrow Head : the Crystal Training Direction (the Direction of Reduction)

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

!(6) 001-208818 (P2001-208818A)

ここで、微小なファラデー回転 ( $2\theta \ll 1$ ) においては、 $\sin(2\theta) \approx 2\theta$  と近似でき、(1) 式は次式

$$(A-B)/(A+B) = 2\theta$$

また、この式 (1)' は、ファラデー効果の  $\theta = VHL$  の関係より次式 (2) のように表すことができる。この

$$(A-B)/(A+B) = 2VHL$$

ここで、 $\theta$  は偏光面の回転角、 $V$  はベルデ定数、 $H$  は磁界の強さ、 $L$  はファラデー素子の長さである。この発明において、光を単一のファラデー素子中で複数回の透過を繰り返しているため、前記パラメータ  $L$  は光の光路長に相当する。

【0044】この発明は、上記の実施例に限らず、次のように変形実施することもできる。(1) 図5に示すように、ファラデー素子11の光の入射側の端面とは反対側の光の出射面側に反射膜12A、12Bを施した直角プリズム12を配置する。入射した光は、ファラデー素子11中を磁界  $H$  に沿った光路を通りながら透過する。透過した光は、出射端面に設置されたプリズム12の反射膜12A、12Bで図示するマイナス  $Y$  軸方向と、マイナス  $X$  軸方向に直角な2回の反射を繰り返してファラデー素子11中に戻される。この光は、ファラデー素子11中を入射光と平行で、かつ干渉しないように分離された光路を通り入射面側に送り返され、入射光の入射位置とは異なった位置から出射される。この出射された光は、光路設計により予め設置されたミラー13により光路を変更されてレンズ14で集光される。この集光された光は、フォトダイオード15に出力される。このような2パス方式により光をファラデー素子11中で1往復させる場合は、光を複数回往復透過させる手法よりも、光路の確保および光の分離が容易である。

【0045】なお、本実施例においては直接的に磁気の強度を検出しているが、間接的に電流値の検出を行なうことができる。例えば電線に電流を流したときに発生する磁界に対して平行にファラデー素子を配置し、このときに検出された磁気の強度と、電線からファラデー素子までの距離とから電流値を求めることができる。

【0046】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、請求項1に記載の発明によれば、ファラデー素子中を磁界の方向に沿って透過した光が、入射面側とは反対側の出射端面に設置された光学手段中で複数回反射を繰り返してファラデー素子中に戻される。この入射面側に戻される光も磁界の方向に沿って入射光の光路とほぼ平行で、かつ入射光と干渉することなく分離されて戻される。さらに、この光は、入射位置とは異なった位置から出射される。その結果、ファラデー素子中の光路が全て磁界方向に沿っているため、測定磁界以外のノイズ成分による影響を受けない高感度な検出結果を得ることができる。ま

(1)' となりリニアな検出結果を得ることができる。

... (1)'

(2) 式から磁界の強さ  $H$  を求めることができる。

... (2)

た、単一のファラデー素子を用いて、光をそのファラデー素子中で複数回透過させて素子の感度の向上を行なっているため、経済的である。

【0047】請求項2に記載の発明によれば、光の入射端面にも光学手段を設けることにより、ファラデー素子に入射した光が、入射面側とは反対側の出射端面から戻されて、さらに入射面側の光学手段中で反射を繰り返してファラデー素子中に戻ることができる。このときの複数本の光もまた互いに平行、かつ干渉することがないように分離された光路でファラデー素子中を透過する。この一巡の動作を繰り返すことで、光をファラデー素子中で複数回往復透過させて光路長を稼ぐことができる。すなわち、素子感度をさらに高めることができる。また、光の入射位置と出射位置とが異なるために、ハーフミラーなどを用いて光の分離を行なう必要もなく、次の過程への移行を容易に行なうことができる。

【0048】請求項3に記載の発明によれば、光学手段にプリズムを用いることにより、ファラデー素子の外側で光路変更を容易に行なうことができる。

【0049】

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る磁気センサの一実施例の素子部を示した斜視図である。

【図2】光の出射光路上に設けたピンホール板の断面図である。

【図3】光の4パス方式を用いた素子部の斜視図である。

【図4】4パス方式を用いた磁気センサのブロック図である。

【図5】変形例の2パス方式のブロック図である。

【図6】従来例の斜視図である。

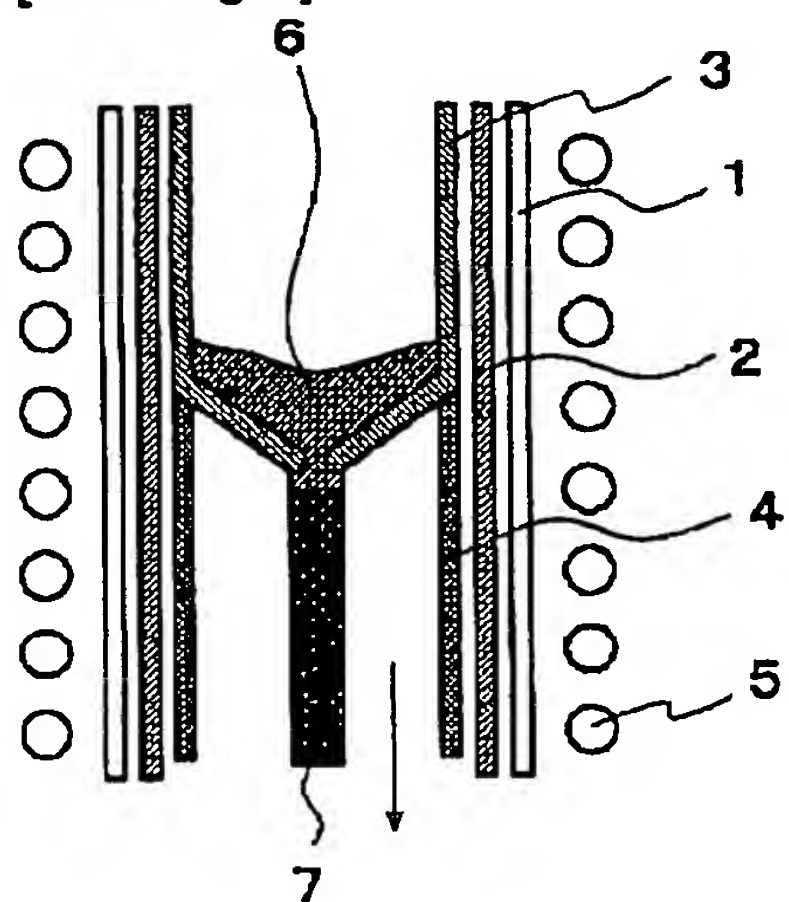
【図7】従来例の素子中を透過する光の光路および磁界を示した図である。

【符号の説明】

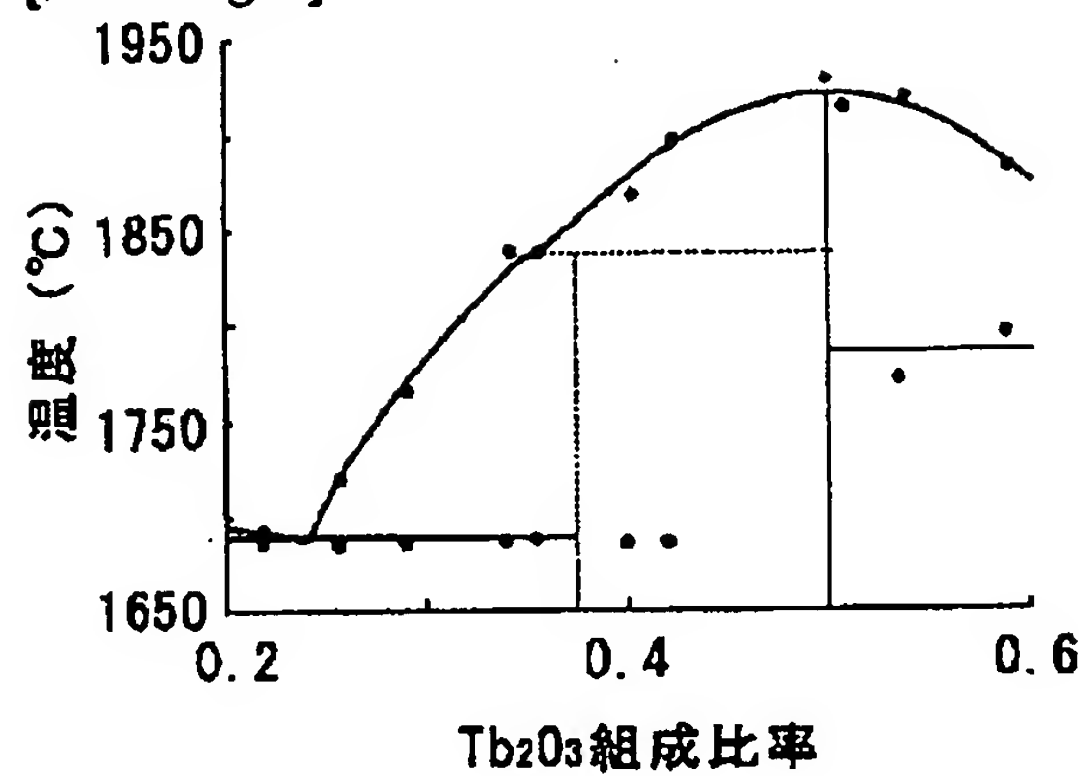
- 11 ... ファラデー素子
- 12 ... 大型のプリズム
- 12A ... 反射膜を施したプリズムの端面
- 12B ... 反射膜を施したプリズムの端面
- 13 ... 小型のプリズム
- 13A ... 反射膜を施したプリズムの端面
- 13B ... 反射膜を施したプリズムの端面



[Drawing 1]



[Drawing 2]



---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-226196  
(P2001-226196A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターム(参考)
C 3 0 B 29/28		C 3 0 B 29/28	2 H 0 7 9
G 0 2 F 1/09	5 0 1	G 0 2 F 1/09	5 0 1 4 G 0 7 7

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-39607 (P2000-39607)

(22) 出願日 平成12年2月17日 (2000.2.17)

(71) 出願人 000134257

株式会社トーキン

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

(72) 発明者 町田 博

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

株式会社トーキン内

(73) 発明者 バレリー・イバノビッチ・チャニ

宮城県仙台市太白区郡山6丁目7番1号

株式会社トーキン内

Fターム(参考) 2H079 AA03 BA02 CA06 DA13

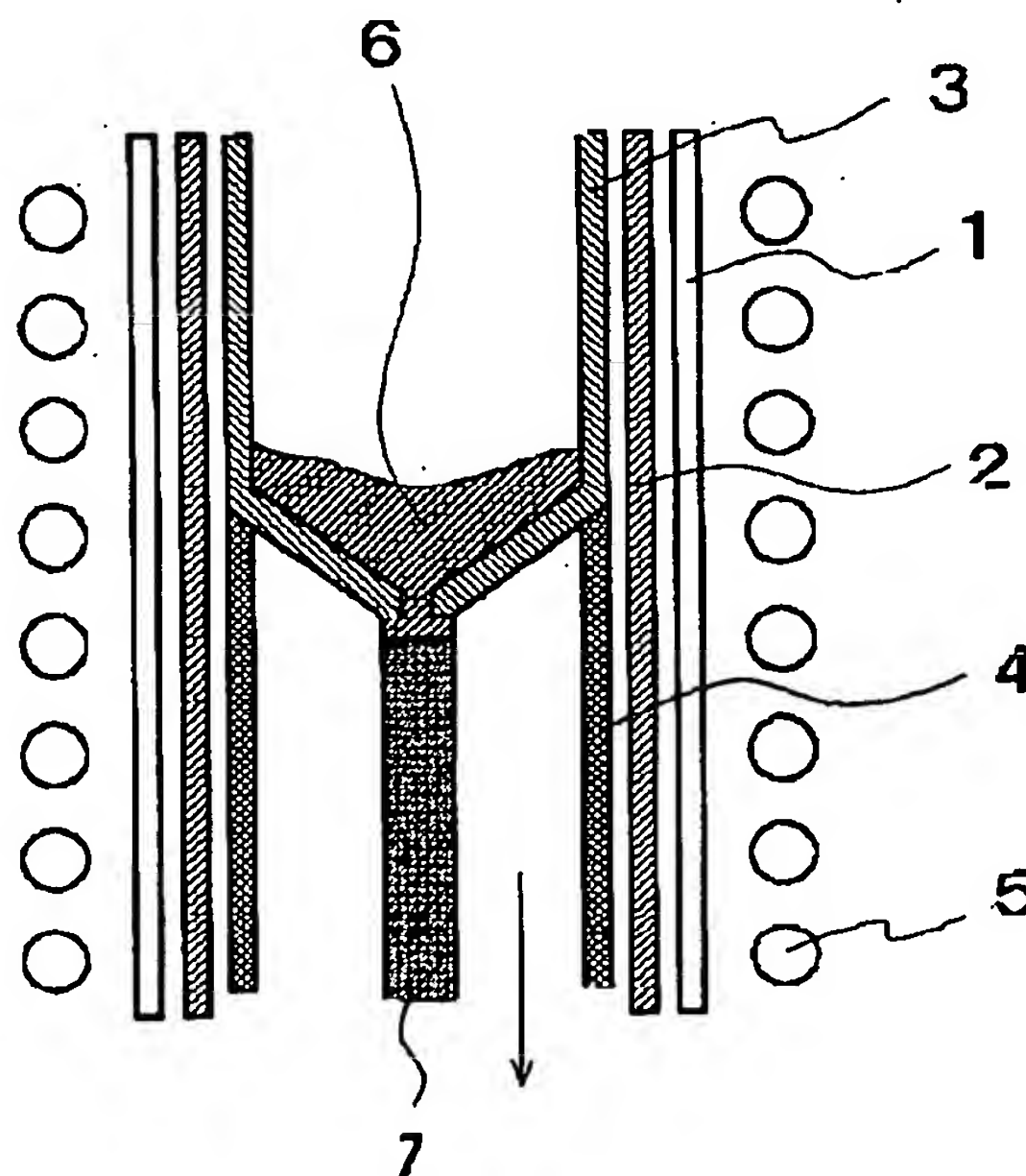
4G077 AA02 AB10 BC24 CF01

(54) 【発明の名称】 テルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 一定形状の良質結晶であり、かつルツボ内の融液の結晶化率が大きい状態で成長したテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶およびその製造方法を得る。

【解決手段】 ルツボ3の下端にノズルを設け坩堝内の融液をノズル先端から引き下げ結晶化させる、結晶引き下げ法において、融液6全体が結晶化でき、且つ全体が均一な結晶の得られるテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶の製造方法。



(2) 001-226196 (P2001-226196A)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式を  $(Tb_x, RE_{1-x})_3 Al_5 O_{12}$  とし、前記化学式の中の希土類元素REが、Lu, Yb, Tm, Erのいずれか一つ以上であり、xの範囲を  $0.8 \leq x \leq 0.96$  とすることを特徴とするテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶。

【請求項2】 前記テルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶において、希土類元素REをLuとし、化学式の中で、xの範囲を  $0.85 \leq x \leq 0.96$  とすることを特徴とする請求項1記載のテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶。

【請求項3】 前記テルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶において、希土類元素REをYbとし、化学式の中で、xの範囲を  $0.85 \leq x \leq 0.93$  とすることを特徴とする請求項1記載のテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶。

【請求項4】 前記テルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶において、希土類元素REをTmとし、化学式の中で、xの範囲を  $0.85 \leq x \leq 0.91$  とすることを特徴とする請求項1記載のテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶。

【請求項5】 前記テルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶において、希土類元素REをErとし、化学式の中で、xの範囲を  $0.8 \leq x \leq 0.9$  とすることを特徴とする請求項1記載のテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶。

【請求項6】 ルツボ下端にノズルを設けルツボ内の融液をノズル先端から引き下げ結晶化させることを特徴とするテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶の製造方法。

【請求項7】 請求項1ないし5のいずれかに記載のテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶を主成分とする単結晶を製造することを特徴とする請求項6に記載のテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光アイソレータ用ファラデー回転子として好適な、テルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶およびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 テルビウム・アルミニウム・ガーネット（略称：TAG）単結晶の育成に関しては、過冷却状態のルツボ内融液に基板結晶を着け、その表面に膜状に結晶を成長させる溶液成長法（略称：LPE法）での作製が知られているが、実用的なバルク状結晶は作製されていなかった。

【0003】 図2は、 $Tb_2 O_3 - Al_2 O_3$  での状態図である。図2の  $Tb_2 O_3 - Al_2 O_3$  での状態図が

らも、融液組成と同一の結晶組成を得ることの困難であることが報告されている（参照；Cryst. Res. Technol., 34(1999)5-6, p 615-619）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 即ち、テルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶の製造方法として最も一般的に用いられている回転引き上げ法（略称：CZ法）では、結晶育成が進むに従って融液組成が変化し、結晶の成長速度が小さくなることから、引き上げ速度を小さくすること及び融液の過冷却度を大きくすることが必要である。

【0005】 このことは、一定形状の良質結晶を安定に育成することが困難な条件となる。通常、このような結晶成長では、ルツボ内の融液の結晶化率が小さく、融液の約30%以下が結晶化できるに留まる。

【0006】 従って、本発明の目的は、一定形状の良質結晶であって、かつルツボ内の融液の結晶化率が大きい状態で成長したテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶およびその製造方法を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明では、引き下げ法によりテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶を製造している。引き下げ法とは、ルツボ底の中央にノズルを設け、その先端から流出する融液に種結晶を着け、ノズル先端の外形にほぼ等しい断面形状を持つファイバー状の単結晶を得る方法である。

【0008】 結晶が細いことから、熱歪みの小さい良質結晶が得易いこと、冷却速度が大きいことから添加物の実効偏析係数が1に近いこと等の特徴から、現在、Ndドーパ  $Y_3 Al_5 O_{12}$ （略称：YAG）、 $Al_2 O_3$  /YAG共晶体、シリコン等、多くの結晶作製に用いられている（参照；例1：特願平10-98327号、出願人、科学技術振興事業団、例2：J. of Crystal Growth, 204(1999)155-162）。

【0009】 引き下げ法において、TAG融液からTAG単結晶を作製する場合、育成結晶の一部は、透明結晶が得られるが、その他の部分は、結晶中にインクルージョン等を含み、融液全体を単結晶育成することは困難であった。

【0010】 融液各成分の実効偏析係数がほぼ1となる引き下げ法を用いた場合でも、融液組成に一致した単結晶作製が難しいことから、アルミニウムガーネット構造においてTbが8配位の位置に安定に存在できないと考えられる。そこで、結晶成長に伴って融液組成の変化しない融液を得る手段として、 $RE_3 Al_5 O_{12}$  融液（REは希土類元素である）を加えて育成することを行った。

【0011】 希土類元素REとしてLu、Yb、Tm、Erのいずれか一つ以上を加えることで、アルミニウムガーネット結晶が安定成長することが分かった。なお、

(3) 001-226196 (P2001-226196A)

各元素について添加量と結晶性の関係を調べ、各々に結晶成長が安定し良質結晶が得られる適正值の存在することが分かった。Tb量に対するLuの適正添加量は4~15%、Ybについては7~16%、Tmについては9~18%、そしてErについては10~20%の範囲であることが、育成結晶の形状および結晶性の観察から判断された。

【0012】アルミニウムガーネット構造を安定に保つのに、8配位原子のイオン半径の適正值が存在すると考えられる。即ち、Tbイオン半径( $R_8$ :約100pm)は、その適正值に比べ大きく、ガーネット構造が不安定になると思われる。ガーネット構造において、イオン半径の異なる8配位希土類元素の偏析係数は、そのイオン半径によって異なり、イオン半径に対する融液から結晶中への各元素の偏析係数の関係は、上に凸の二次関数に類似している(参照; Materials Science and Engineering, R20(1997)281-338)。

【0013】アルミニウムガーネット構造に対してTbイオンと同等の偏析係数を持ち、イオン半径がTbイオンより小さい希土類元素REを選定し、 $Tb_3Al_5O_{12}$ に $RE_3Al_5O_{12}$ を加えることで、アルミニウムガーネット構造を安定に保つことが可能になると考えられる。結果として、Lu、Yb、Tm、Erを選定し、 $RE_3Al_5O_{12}$ の組成で適量を加えることで、融液組成と同等の組成を持つ単結晶が得られ、実効偏析係数1が実現された。

【0014】なお、各元素について添加量が適量に対して少ない場合は、ガーネット構造とペロブスカイト構造の複数の結晶相の存在が確認され、また添加量が多い場合は、結晶組成および格子定数が一定で無く、結晶形状制御が不安定になり、良質単結晶を得ることが困難であった。

【0015】即ち、本発明は、化学式を $(Tb_x, RE_{1-x})_3Al_5O_{12}$ とし、前記化学式の中で、希土類元素REをLu、Yb、Tm、Erのいずれか一つ以上であり、xの範囲を $0.8 \leq x \leq 0.96$ とするテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶である。

【0016】また、本発明は、前記テルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶において、希土類元素REをLuとし、化学式の中で、xの範囲を $0.85 \leq x \leq 0.96$ とするテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶である。

【0017】また、本発明は、前記テルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶において、希土類元素REをYbとし、化学式の中で、xの範囲を $0.85 \leq x \leq 0.93$ とするテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶である。

【0018】また、本発明は、前記テルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶において、希土類元素REをTmとし、化学式の中で、xの範囲を $0.85 \leq x \leq 0.$

91とするテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶である。

【0019】また、本発明は、前記テルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶において、希土類元素REをErとし、化学式の中で、xの範囲を $0.8 \leq x \leq 0.9$ とするテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶である。

【0020】また、本発明は、ルツボ下端にノズルを設けルツボ内の融液をノズル先端から引き下げ結晶化させるテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶の製造方法である。

【0021】また、本発明は、先に記載したいずれかに記載のテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶を主成分とする単結晶を製造するテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶の製造方法である。

【0022】

【実施例】本発明の実施例によるテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶およびその製造方法について、以下に説明する。

【0023】(実施例1)図1は、本発明の実施例によるテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶の結晶引き下げ法の説明図である。純度99.99%の酸化テルビウム(化学式: $Tb_4O_7$ )原料と、純度99.99%の酸化アルミニウム(化学式: $Al_2O_3$ )と純度99.99%の酸化ルテチウム(化学式: $Lu_2O_3$ )原料を用い、 $Lu_2O_3$ 原料の添加量を0~20%の範囲で各々の原料調合物を調整した。

【0024】この調合物を湿式混合し乾燥したものを最終原料とし、Irlツボに投入し、図1に示すような通常の結晶引き下げ炉を用いてファイバー状結晶を育成した。ルツボ形状は、直径約15mm、高さ約45mmで、ルツボ底の形状は約45°傾斜しており、先端に500~600μmのノズルが開いており、先端の平坦な部分は約直径2mmである。

【0025】即ち、ノズル先端から流出する融液に種結晶先端を着け、種結晶を0.5~1.0mm/minの速度で引き下げながらファイバー状の結晶を育成した。育成はAr雰囲気で行い、ガス流量は0.002m<sup>3</sup>/minとした。

【0026】 $Lu_2O_3$ 添加量では、4~15%の範囲で良質の結晶を得ることができた。特に、7~12%の範囲では、結晶形状制御性および結晶性ともに良質で、ルツボ内の融液全体を結晶化でき、全体が透明な結晶が得られた。

【0027】 $Lu_2O_3$ 添加量が4%未満の場合、結晶外形の制御は安定するが、結晶は単一相でなく、不透明となり、逆に $Lu_2O_3$ 添加量が15%を超える場合は、結晶形状が一定で無く、直径変動が大きく、透明な部分は観察されなかった。

【0028】(実施例2)純度99.99%の酸化テル



(4) 001-226196 (P2001-226196A)

ビウム(化学式:  $Tb_4O_7$ )原料と、純度99.999%の酸化アルミニウム(化学式:  $Al_2O_3$ )と純度99.999%の酸化イットリビウム(化学式:  $Yb_2O_3$ )原料を用い、 $Yb_2O_3$ 原料の添加量を0~25%の範囲で各々の原料調合物を調整した。この調合物を湿式混合し乾燥したものを最終原料とし、Irルツボに投入し、実施例1と同様の手段および条件で結晶を育成した。

【0029】 $Yb_2O_3$ 添加量では、7~16%の範囲で、ほぼ良質の結晶を得ることができた。特に、9~14%の範囲では、結晶形状制御性および結晶性ともに良質で、ルツボ内融液全体を結晶化でき、全体が透明な結晶が得られた。

【0030】添加量と結晶育成状況の関係は、実施例1の $Lu_2O_3$ の場合と同様の傾向を示した。即ち、 $Yb_2O_3$ 添加量が7%未満の場合、結晶外形の制御は安定するが、結晶は単一相でなく、不透明となり、逆に $Yb_2O_3$ 添加量が16%を超える場合は、結晶形状が一定でなく、直径変動が大きく、透明な部分は観察されなかった。

【0031】(実施例3) 直径純度99.99%の酸化テルビウム(化学式:  $Tb_4O_7$ )原料と、純度99.999%の酸化アルミニウム(化学式:  $Al_2O_3$ )と純度99.99%の酸化トリウム(化学式:  $Tm_2O_3$ )原料を用い、 $Tm_2O_3$ 原料の添加量を0~25%の範囲で各々の原料調合物を調整した。この調合物を湿式混合し乾燥したものを最終原料とし、Irルツボに投入し、実施例1と同様の手段および条件で結晶を育成した。

【0032】 $Tm_2O_3$ 添加量では、9~18%の範囲で、ほぼ良質の結晶を得ることができた。特に、11~16%の範囲では、結晶形状制御性および結晶性ともに良質で、ルツボ内融液全体を結晶化でき、全体が透明な結晶が得られた。

【0033】 $Tm_2O_3$ 添加量と結晶育成状況の関係は、実施例1の $Lu_2O_3$ の場合と同様の傾向を示した。即ち、 $Tm_2O_3$ 添加量が9%未満の場合、結晶外形の制御は安定するが、結晶は単一相でなく、不透明となり、逆に $Tm_2O_3$ 添加量が18%を超える場合は、結晶形状が一定でなく、直径変動が大きく、透明な部分は観察されなかった。

【0034】(実施例4) 直径純度99.99%の酸化テルビウム(化学式:  $Tb_4O_7$ )原料と、純度99.999%の酸化アルミニウム(化学式:  $Al_2O_3$ )と純度

99.99%の酸化エルビウム(化学式:  $Er_2O_3$ )原料を用い、 $Er_2O_3$ 原料の添加量を0~25%の範囲で各々の原料調合物を調整した。この調合物を湿式混合し乾燥したものを最終原料とし、Irルツボに投入し、実施例1と同様の手段および条件で結晶を育成した。

【0035】 $Er_2O_3$ 添加量では、10~20%の範囲で、ほぼ良質の結晶を得ることができた。特に、12~18%の範囲では、結晶形状制御性および結晶性ともに良質で、ルツボ内融液全体を結晶化でき、全体が透明な結晶が得られた。 $Er_2O_3$ 添加量と結晶育成状況の関係は、実施例1の $Lu_2O_3$ の場合と同様の傾向を示した。

【0036】即ち、 $Er_2O_3$ 添加量が10%未満の場合、結晶外形の制御は安定するが、結晶は単一相でなく、不透明となり、逆に $Er_2O_3$ 添加量が20%を超える場合は、結晶形状が一定でなく、直径変動が大きく透明な部分は観察されなかった。

【0037】以上、説明したように、本発明によれば、通常の育成方法では作製困難であったテルビウム・アルミニウム・ガーネット構造を持つアルミニウムガーネット単結晶の作製が可能となった。更に、可視光波長域光アイソレータの回転子として特性の優れるTAG系単結晶が比較的容易に得られることから、可視光波長域用のアイソレータが実用化ができることが示された等、多くの重大な効果が認められた。

【0038】

【発明の効果】以上、本発明によれば、一定形状の良質結晶であり、かつルツボ内の融液の結晶化率が大きい状態で成長したテルビウム・アルミニウム・ガーネット単結晶およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例による結晶引き下げ法の説明図。

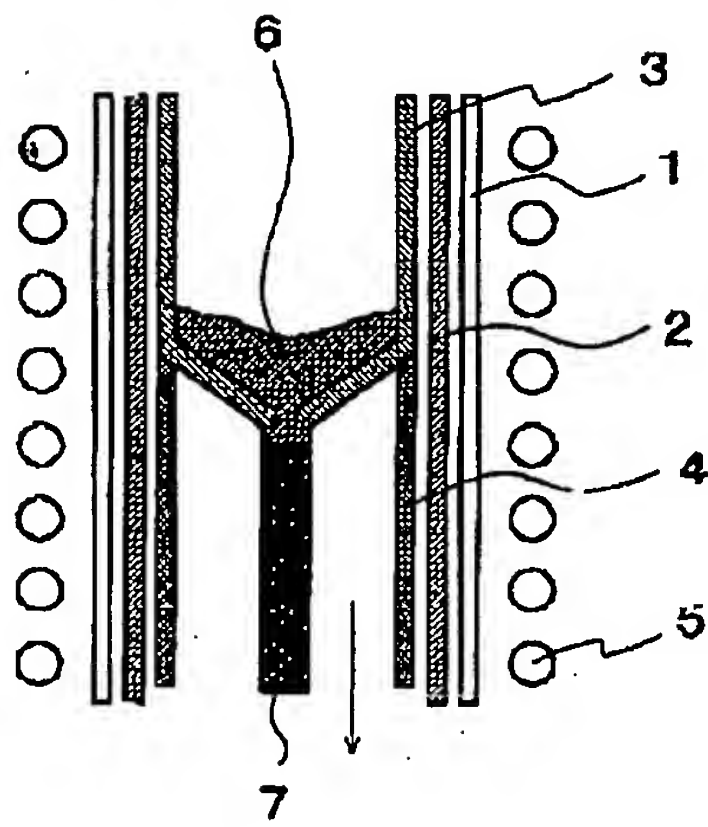
【図2】 $Tb_2O_3 - Al_2O_3$  状態図。

【符号の説明】

- 1 石英管
- 2 保温筒
- 3 ルツボ(Ir)
- 4 ルツボ支持治具
- 5 誘導加熱用コイル
- 6 融液
- 7 育成結晶
- 8 矢印: 結晶育成方向(引き下げ方向)

(5) 001-226196 (P2001-226196A)

【図1】



【図2】

